

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-38403

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 F 8/30
20/28

識別記号

101

庁内整理番号

7167-4J

④ 公開 昭和60年(1985)2月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 硬化可能な樹脂

⑰ 特 願 昭58-145675

⑱ 出 願 昭58(1983)8月11日

⑲ 発 明 者 滝 山 栄 一 郎 鎌倉市西鎌倉4-12-4

⑲ 発 明 者 森 田 勝 久 高崎市新保町874

⑲ 出 願 人 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

⑲ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

硬化可能な樹脂

2. 特許請求の範囲

主鎖がビニル重合により得られたポリマーで、側鎖に2個のウレタン結合を介してアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する硬化可能な樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明は繊維強化プラスチック(以下FRPと略称)を始め、塗料、注型、接着剤の各分野に利用可能な新規のラジカル硬化型樹脂に関するものである。

ラジカル硬化型樹脂は代表的なポリエステル樹脂を始め、各種類の不飽和オリゴアクリレートが登場しており、用途面の拡がりに伴い、内容も多彩化している。

然し、用途の拡大につれて要求される物性が益々高度なものになることも当然といえ、既存の樹脂のみでは対応し切れない面も出現してい

る。

即ち、既存のラジカル硬化型樹脂は、いづれも主鎖ポリマーまたはオリゴマーの構成分子にエステル結合、エーテル結合のような、いわば場合によつては弱点ともみられる特定結合を含み、その上分子量も約3000止り位で、例えば耐水、耐薬品性、強度といったFRPの物性上からも、塗膜物性の向上といった面からも、限界のあることも事実である。

本発明者らは、ラジカル硬化型樹脂のいわば限界点を取除き、より広範囲な用途に対応可能な樹脂について検討を重ねた結果、次の2点が必要であることを認めた。

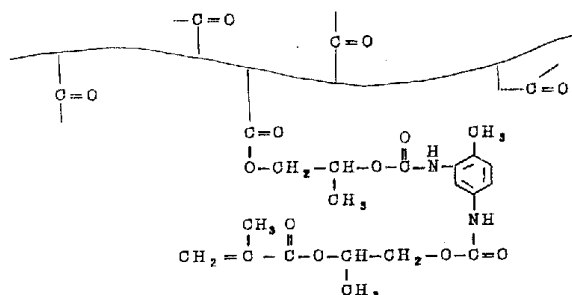
(i) 主鎖ポリマーを構成する分子の分子量は可能な限り大きい方が望ましい。

(ii) 主鎖ポリマーを構成する分子は弱点となる特定結合を含まない。

この点を実現できるものとしては、ポリマー構成分子の主鎖がビニルモノマーのラジカル硬化により得られ、その側鎖にはアクリロイル基

またはメタクリロイル基が、2個のウレタン結合を介して主鎖ポリマーに結合している形の、側鎖二重結合型ポリマーが目的を達成できることを知り、本発明を完成した。

本発明による側鎖二重結合型樹脂を模式的に示すと下記の通りである(式中～はビニルモノマーの重合により合成されたポリマーを示す)：



この側鎖二重結合型樹脂は、普通はモノマーに溶解した形で使用される。

製造は次のプロセスで行われる：

(i) ヒドロキシル基を含むモノマーを一成分とし、所望のモノマーと共重合させて、側鎖に

側鎖にヒドロキシル基を有するポリマーを合成するためには、当然のことながら、ヒドロキシル基を有するモノマーと一般のモノマーの共重合によらなければならない。

ヒドロキシル基を有するモノマーの例には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、メチロールアクリルアミドなどが代表的である。

ヒドロキシル基を有するモノマーと共重合してポリマーを形成させるためのモノマーには例えば現在一般に市販されているものとして次の種類があげられる：スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、アクリル酸エステル類(メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル、オクチル等)、メタクリル酸エステル類(メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリーブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ベンジル、

ヒドロキシル基を有するポリマーを合成する；

(ii) ジイソシアナートとアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する不飽和モノアルコールとの1:1(モル比)で反応させて、反応生成物1分子中に遊離のイソシアナート基とアクリロイル基またはメタクリロイル基とを共有する不飽和イソシアナートを合成し、
(iii) 溶剤またはモノマーに溶解した工程(ii)の側鎖にヒドロキシル基を有するポリマーと、工程(ii)の不飽和イソシアナートとを、モノマー或は溶剤溶液中で反応させる。

溶剤を用いた場合は任意の既知の方法で溶剤を除き、モノマー溶液とすることが必要である。

側鎖にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する高分子のポリマーは、溶液から沈殿、精製するとゲル化を起す傾向が著しいことから、困難である。溶剤とモノマーを置き換えるには、モノマーよりも低沸点の溶剤を加え、沸点差を利用して溶剤を留去することも一つの方法である。

シクロヘキシル、テトラヒドロフルフリル等)、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチッフ酸ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、アクリロニトリル、エチレン、ブタジエン等。変性用としてアクリル酸、メタクリル酸も利用できる。

工程(ii)の重合は、溶液重合が便利であり、そのまま次の工程に進むことができるが、バール重合、塊状重合により得られたポリマーをモノマーに溶解し、次の反応に供することも実用的である。

側鎖に不飽和結合を有するポリマーを得るための次の工程〔工程(iii)〕は、ポリマー側鎖のヒドロキシル基と不飽和イソシアナートとの反応である。

不飽和イソシアナートはアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する不飽和モノアルコールに、ジイソシアナートをヒドロキシル基とイソシアナート基の比率がモル比で実質的に1:1になるように反応することにより合成され

る。

不飽和モノアルコールは、前述した種類がそのまま適用される。

ジイソシアナートの種類としては、市販されている代表的なものとして、2,4-トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート(80%重量)と2,6-トリレンジイソシアナート(20%)との混合イソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,5-ナフチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、水素化ジフェニルメタンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナートがあげられる。

反応は、イソシアナートを溶剤、またはモノマーに溶解しておき、不飽和アルコールを滴下することにより行われる。

溶剤を用いた場合は普通溶剤をモノマーに置換えなければならないが、それには沸点差(溶剤がより低沸点)を利用して分留することによ

滴下終了後、16時間ベンゼンを還流させた後、ヒドロキノン0.02gを加え反応を中止、60℃まで冷却する。

この側鎖にヒドロキシル基を有するポリマー(A)の赤外線吸収スペクトル(ベンゼン溶液)を第1図に示す。

更に、別に同様の1ℓセパラブルフラスコに、ベンゼン300g、ヒドロキノン0.05g、ジブチル錫ジラウレート0.3g、2,4-トリレンジイソシアナート174gを仕込み、温度60℃で2-ヒドロキシプロピルメタクリレート144gを滴下する。

滴下終了後60℃で5時間反応を続けると赤外分析の結果遊離のヒドロキシル基は消失し(第2図参照)、不飽和イソシアナート(B)が得られる。

側鎖に不飽和結合を有するポリマー(C)の合成
前述した60℃まで冷却したポリマー(A)(ベンゼン溶液)に不飽和イソシアナート(B)(ベンゼン溶液)124gを加え、同温度で5時間反

り行われる。

モノマー溶液の場合はそのまま利用し得る。

本発明による、主鎖がビニルポリマーで側鎖に2個のウレタン結合を介してアクリロイル基、メタクリロイル基を有する樹脂は有機過酸化物-促進剤による常温硬化または光増減剤添加により光硬化性とし、各種用途に供することができる。

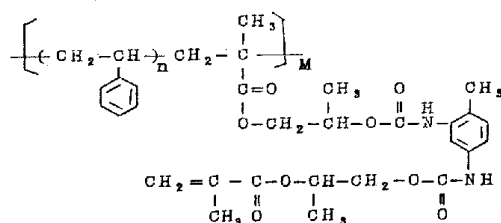
目的とするポリマー生成の確認は赤外線吸収スペクトルの分析により行われる。

次に本発明の理解を助けるために、以下に実施例を示す。

実施例 1

攪拌機、還流コンデンサー、ガス導入管付温度計、滴下ロートを付した1ℓセパラブルフラスコに、ベンゼン200g、アゾビスイソブチロニトリル1g、ラウリルメルカプタン0.2gを仕込み、ベンゼンの還流下でスチレン188g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート29gの混合モノマーを滴下する。

応を続けると赤外分析の結果遊離のイソシアナート基並びにヒドロキシル基は完全に消失し(第3図参照)、次式にみられる構造式を有する、主鎖がビニルモノマーの重合により得られたポリマーで、側鎖に2個のウレタン結合を介してアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する硬化可能な樹脂が得られる：



次で約500mmHgの減圧下でベンゼン約200gを留去し、スチレン290gを加え、更に約200mmHgにてベンゼンを留去する。

目的とする側鎖にメタクリロイル基を有する樹脂(D)が粘度12.4ポイズ、ハーゼン色数300で得られる。

樹脂(D)100部に、メチルエチルケトンパーオキシド2部、ナフテン酸コバルト0.5部加えたものは、室温で約1時間でゲル化し、ゆるやかに発熱しながら硬化し、最終的には表面鉛筆硬度2Hの硬い硬化樹脂が得られた。

実施例 2

実施例1と同じ装置に、酢酸メチル200g、アゾビスイソブチロニトリル1g、ラウリルメルカプタン0.3gを仕込み、酢酸メチルの還流下で、メチルメタクリレート283g、ヒドロキシニチルアクリレート58gの混合モノマーを滴下する。

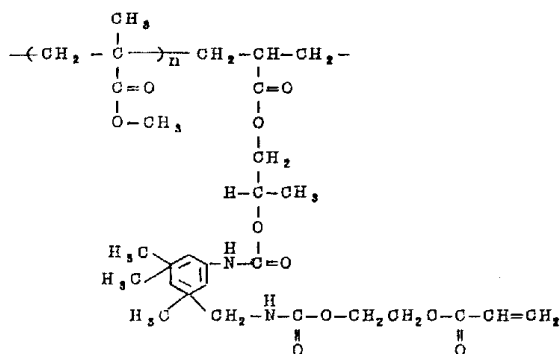
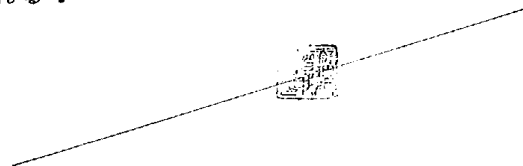
滴下終了後、7時間酢酸メチルを還流させた後、ヒドロキノン0.03gを加え反応を中止、40℃まで冷却する。この側鎖にヒドロキシル基を有するポリマー(四)酢酸メチル溶液の赤外線吸収スペクトルを第4図に示す。

更に、別に同様の1ℓセパラブルフラスコに酢酸メチル300g、ヒドロキノン0.05g、ジブチル錫ジラウレート0.3g、イソホロンジイ

ソシアナート218gを仕込み、温度60℃でヒドロキシニチルアクリレート139gを滴下する。滴下終了後、60℃で5時間反応を続けると赤外分析の結果遊離のヒドロキシル基は消失し(第5図参照)、不飽和イソシアナート(四)が得られる。

側鎖に不飽和結合を有するポリマー(四)の合成

前述の40℃まで冷却したポリマー(D)(酢酸メチル溶液)に不飽和イソシアナート(四)(酢酸メチル溶液)186gを加え同温度で6時間反応を続けると、赤外分析の結果、遊離のイソシアナート基(2250 cm^{-1})は完全に消失し(第6図参照)、変りにウレタン結合(NH吸収3350 cm^{-1})が現われ、次式にみられる構造式を有する、硬化可能な側鎖二重結合樹脂が得られる：



次で沸点(約60℃)にて酢酸メチル約200gを留出し、メチルメタクリレート462gを加え、更に沸点にて酢酸メチルを留去すると目的とする側鎖二重結合樹脂(四)が粘度1.3ポイズ、ハーゼン色数300で得られる。屈折率の測定から留出したと思われるメチルメタクリレート約150gを追加する。樹脂(四)70gにトリメチロールプロパントリアクリレート30gを加え、さらに増粘剤イルガキュア-651(商品名、チバーガイギー製)1gを加えてよく攪拌後、テトロンフィルム2枚の間にはさんで脱泡

し太陽光に当てると約30秒で硬化し、鉛筆硬度2Hの塗膜となつた。

※ 図面の簡単な説明

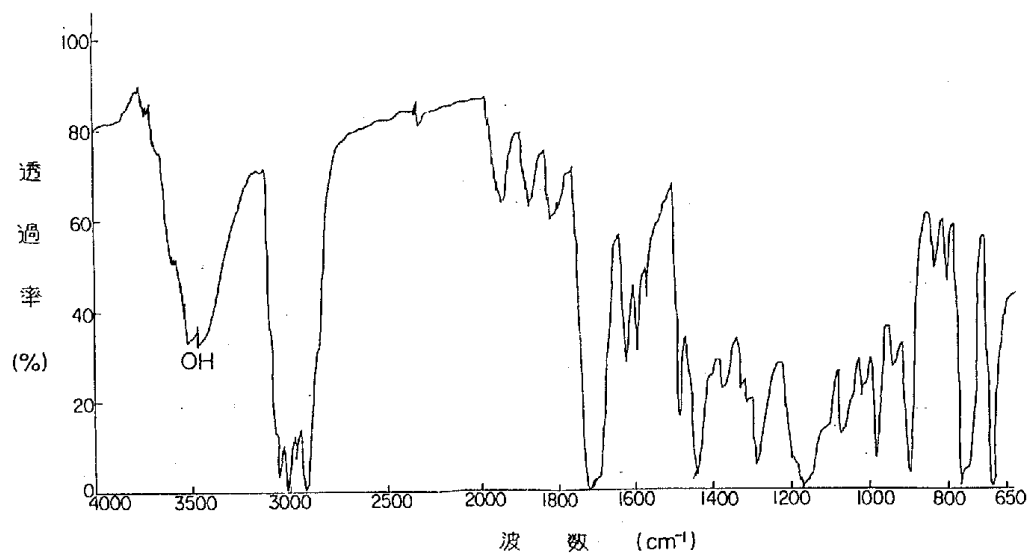
第1図は実施例1の側鎖にヒドロキシル基を有するポリマーの赤外線吸収スペクトル、第2図は実施例2の不飽和イソシアナートの赤外線吸収スペクトル、第3図は実施例1の本発明の樹脂の赤外線吸収スペクトル、第4図は実施例2の側鎖にヒドロキシル基を有するポリマーの赤外線吸収スペクトル、第5図は実施例2の不飽和イソシアナートの赤外線吸収スペクトル、第6図は実施例2の本発明の樹脂の赤外線吸収スペクトルを示す図である。

特許出願人 昭和高分子株式会社

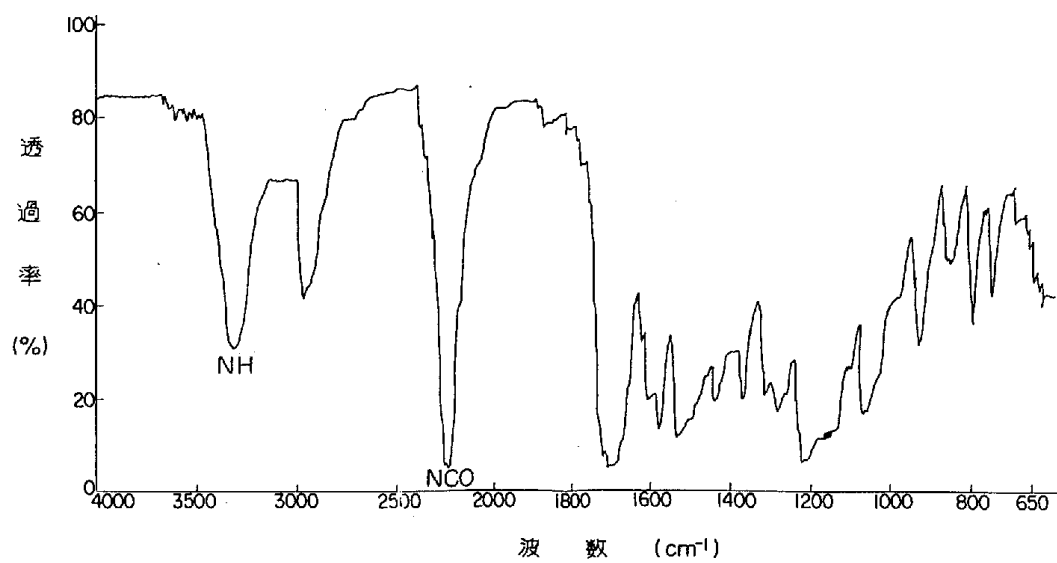
代理人 曾 我 道 昭



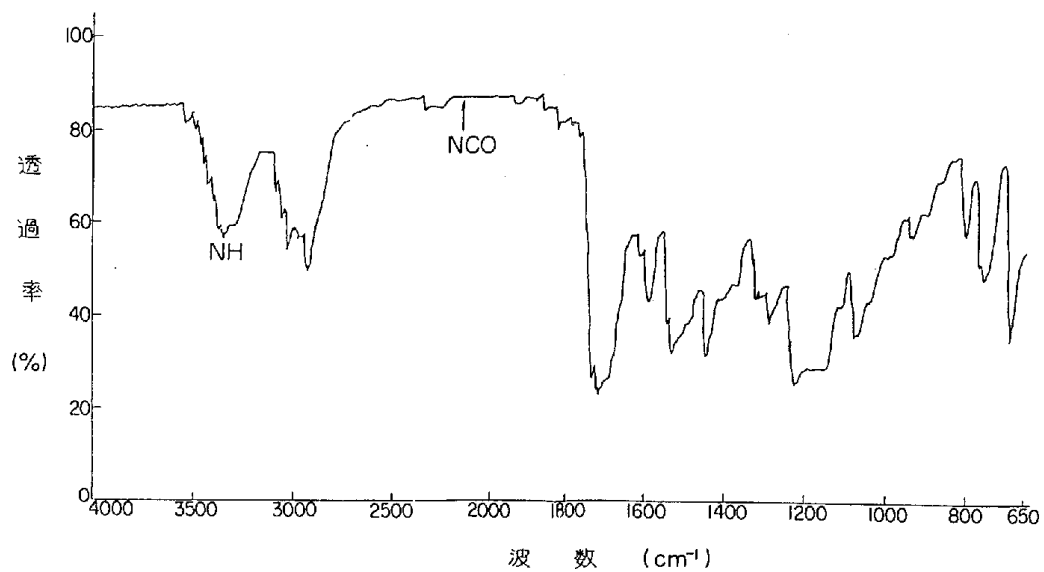
第1図



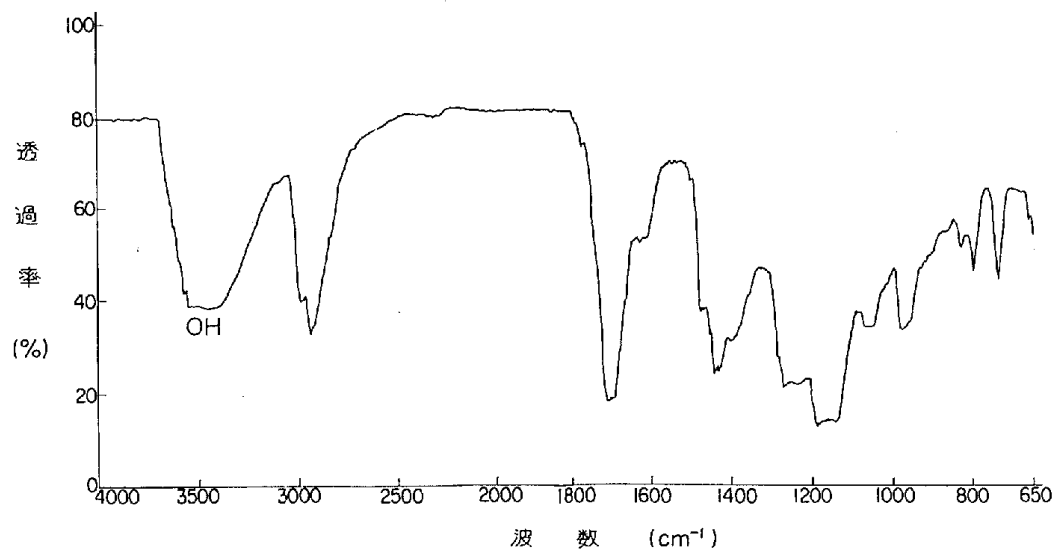
第2図



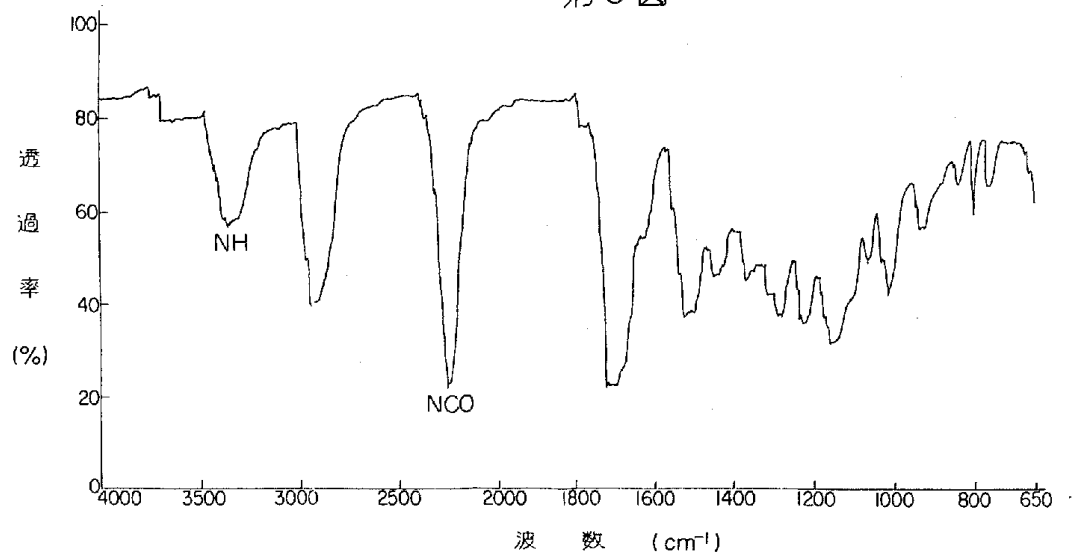
第3図



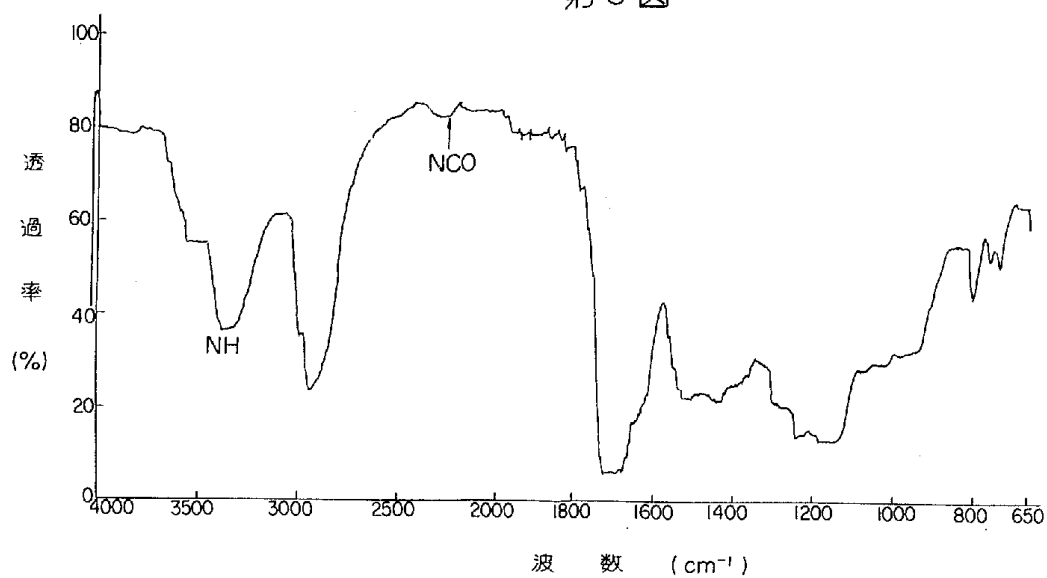
第4図



第5図



第6図



PAT-NO: JP360038403A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60038403 A
TITLE: CURABLE RESIN
PUBN-DATE: February 28, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|--------------------|----------------|
| TAKIYAMA, EIICHIRO | |
| MORITA, KATSUHISA | |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|--------------------------|----------------|
| SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP58145675
APPL-DATE: August 11, 1983

INT-CL (IPC): C08F008/30 , C08F020/28

US-CL-CURRENT: 525/130 , 525/293

ABSTRACT:

PURPOSE: A radical-curable resin useful in FRP, paints, coatings, adhesives, etc., containing a main chain consisting of a vinyl polymer and having a (meth) acryloyl group through two urethane bonds in a side chain.

CONSTITUTION: A hydroxy group-containing

monomer (e.g., 2-hydroxyethyl acrylate) is copolymerized with another monomer (e.g., styrene) to obtain a polymer (A) having a hydroxyl group in a side chain. A diisocyanate (e.g., 2,4-tolylene diisocyanate) is reacted with a (meth)acryloyl group-containing unsaturated monoalcohol (e.g., 2-hydroxypropyl methacrylate) at a molar ratio of 1:1 to obtain an unsaturated isocyanate (B) having a free isocyanato group and a (meth)acryloyl group in one molecule of the reaction product. Component A is reacted with component B to obtain a resin in which the main chain comprises a vinyl polymer and which has a (meth)acryloyl group through two urethane bonds in a side chain, represented by the formula (wherein ~ represents a vinyl polymer).

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio